

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/063837 A1

(51) 国際特許分類: C08F 290/04

東山 幸央 (HIGASHIYAMA, Yukio) [JP/JP]; 〒5202151
滋賀県大津市栗林町 4-2 8-B-2-1 Shiga (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/018990

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 14 日 (14.12.2004)

(74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-432718
2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP
特願 2003-432877
2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP
特願 2004-308548
2004 年 10 月 22 日 (22.10.2004) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2-4 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 桑畑 光良 (KUWA-HATA, Mitsuyoshi) [JP/JP]; 〒6550035 兵庫県神戸市垂水区五色山 2-1-2 4-1 0 4 Hyogo (JP). 野口 貴三郎 (NOGUCHI, Kisaburo) [JP/JP]; 〒6512242 兵庫県神戸市西区井吹台東町 6-8-2 5 Hyogo (JP). 河内 俊人 (KAWAUCHI, Toshihito) [JP/JP]; 〒6511513 兵庫県神戸市北区鹿の子台北町 5-1 6-4 Hyogo (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLEXIBLE VINYL CHLORIDE COPOLYMER RESIN, RESIN COMPOSITION AND METHODS FOR PRODUCING THOSE

(54) 発明の名称: 軟質塩化ビニル系共重合樹脂、樹脂組成物およびそれらの製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a novel flexible vinyl chloride copolymer resin which has polymerization stability equivalent to that of vinyl chloride and is excellent in transparency and pyrolytic heat resistance. This flexible vinyl chloride copolymer resin can provide various hardnesses and flexibilities respectively appropriate to various applications thereof. The flexible vinyl chloride copolymer resin can be obtained by copolymerizing a vinyl chloride monomer (A) and a macromonomer (B) having a main chain of a polymer composed of an ethylenically unsaturated monomer containing a double bond, and is characterized in that the weight ratio (A)/(B) is between 50/50 and 80/20.

(57) 要約: 本発明は、各種用途に応じた適当な硬度、柔軟性を付与すると共に、塩化ビニル同等の重合安定性を有し、透明性、熱分解耐熱性に優れた新規な軟質塩化ビニル系樹脂を提供することを課題とする。塩化ビニル系モノマー (A) と、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー (B)、とを共重合体させて得られる軟質塩化ビニル系共重合樹脂であって、(A)/(B) が重量比率で、50/50~80/20 である事の特徴とする軟質塩化ビニル系共重合樹脂により達成される。



WO 2005/063837 A1

明細書

軟質塩化ビニル系共重合樹脂、樹脂組成物およびそれらの製造方法

技術分野

- 5 本発明は、塩化ビニル系モノマーおよび二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの新規な共重合体に関するものであり、更に詳しくは、可塑剤を減量するもしくは全く使用しなくとも十分な柔軟性が得られ、透明性、熱分解性に優れた新規な軟質塩化ビニル系樹脂およびその製造方法に関する。

10

背景技術

塩化ビニル樹脂は、機械的物性、化学的物性に優れ、また可塑剤量の調整により硬質から軟質までの成形体を得られるため種々の用途に使用されている。

- 15 特に、軟質用途に用いられる塩化ビニル樹脂は、可塑剤量の調整で硬度、柔軟性を調整することができ、電線被覆等押出成型用途、合成皮革等のシート・フィルム用途、軟質成型体などのインジェクション用途、その他様々な用途において広く用いられている。

- 20 しかし、近年可塑剤による人体への悪影響に係る問題など、環境・生体への影響が取り沙汰される様になっており、各種用途に応じた適当な硬度、柔軟性を付与するための新たな技術に対する期待が高まっている。

- 25 軟質用樹脂として、塩化ビニルモノマーに酢酸ビニルモノマーを共重合させた、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂を用いた場合には、モノマー同士の共重合性比が高く、所謂ランダムコポリマーを形成することからポリマーのガラス転移温度を下げ、柔軟性を得ることができるものの、ポリマーの耐熱性を著しく低下させ、安定剤を併用しても加工温度幅の狭い問題がある（プログレス・イン・ポリマー・サイエンス（Prog. Polym. Sci.）2002年、27巻、2037頁）。

また、ガラス転移温度の低いアクリル酸エステル系モノマーを、塩化ビニル系

重合体にグラフト重合することによって内部可塑化する技術（特開昭 5 5 - 0 2 1 4 2 4 号公報）や多官能性モノマーを含むアクリル酸エステル系モノマーに塩化ビニル系モノマーをグラフト重合させることによって耐衝撃性を改善する技術（特開昭 6 0 - 2 5 5 8 1 3 号公報）も知られているが、パーオキサイド系触媒や多官能性モノマー反応残基等の存在下において、部分的に塩化ビニル系重合体にグラフト化されるだけで、塩化ビニル単独重合体、アクリル酸エステル系単独重合体、少量のグラフト重合体の 3 相混合状態となるため、この重合混合物単独で透明性と熱分解耐熱性を具有した軟質樹脂となることは難しいという課題があった。

- 10 また、空気移送の観点から、嵩比重が高いことや、粉体流動性の良さが求められることが多く、そのための粒子形状としては、粒子間の摩擦が少ない、表面粗さの小さい粒子が望まれていた。

- 15 嵩比重を高める方法として、単量体を重合途中で追加し、粒子界面のポリマー分子量を低下させる方法（特開昭 5 9 - 1 6 8 0 0 8 号公報）や、重合度とケン化度の異なる部分ケン化ポリビニルアルコールを分散剤として使用して、粒子を形成する方法（特開平 0 9 - 2 4 1 3 0 8 号公報）が開示されているが、粒子表面粗さ（R a）に課題があり、粉体流動性の改善程度も不十分であった。

発明の開示

- 20 本発明は、各種用途に応じた適当な硬度、柔軟性を付与すると共に、塩化ビニル樹脂と同等の重合安定性を有し、透明性、熱分解耐熱性に優れた新規な軟質塩化ビニル系樹脂を提供することを目的とする。

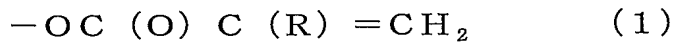
- 25 本発明者は、鋭意研究の結果、分子量分布や重合性反応基の制御されたマクロモノマーを使用することで、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

（１）塩化ビニル系モノマー（Ａ）と、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー（Ｂ）、とを共重合体させ

て得られる軟質塩化ビニル系共重合樹脂であって、(A)/(B)が重量比率で、50/50～80/20で有る事を特徴とする軟質塩化ビニル系共重合樹脂、

(2) 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーが重合性反応基を有し、該重合性反応基が、1分子あたり少なくとも1個、下記一般式：



(式中、Rは水素、又は、炭素数1～20の有機基を表す。)

を含む構造であることを特徴とする軟質塩化ビニル系共重合樹脂、

(3) 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーがリビングラジカル重合により製造されることを特徴とする軟質塩化ビニル系共重合樹脂、

(4) 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの少なくとも1種が、ガラス転移温度が0℃以下であることを特徴とする軟質塩化ビニル系共重合樹脂、

(5) 塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを、乳化重合、懸濁重合、微細懸濁重合から選ばれる、少なくとも1つの方法で作製された上記軟質塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法、

(6) 上記軟質塩化ビニル系共重合樹脂を含有する事を特徴とする軟質塩化ビニル系組成物、
に関する。

本発明によれば、生産性良く製造可能で、重合時に塩化ビニル系ポリマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーが高い割合でグラフト化される。本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂は、可塑剤を減らす、或いは可塑剤なしでも十分な柔軟性に優れる。また、本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂は、熱分解性に優れる。

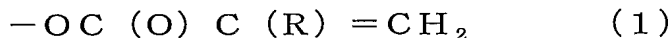
図 1 は、粉体流動性評価の際に用いる漏斗の概略図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明で使用される塩化ビニル系モノマーとしては特に限定はなく、例えば塩
 5 化ビニルモノマー、塩化ビニリデンモノマー、酢酸ビニルモノマーまたはこれら
 の混合物、または、この他にこれらと共重合可能で、好ましくは重合後の重合体
 主鎖に反応性官能基を有しないモノマー、例えばエチレン、プロピレンなどの α -
 オレフィン類から選ばれる 1 種または 2 種以上の混合物を用いてもよい。2 種
 以上の混合物を使用する場合は、塩化ビニル系モノマー全体に占める塩化ビニル
 10 モノマーの含有率を 50 重量%以上、特に 70 重量%以上とすることが好ましく、
 中でも得られる共重合樹脂の柔軟性が得られやすいことから 90 重量%以上とす
 ることがさらに好ましい。

一般に、マクロモノマーとは、重合体の末端に反応性の官能基を有するオリゴ
 マー分子である。本発明で使用される、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノ
 15 マーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーは、反応性官能基として、
 アリル基、ビニルシリル基、ビニルエーテル基、ジシクロペンタジエニル基、下
 記一般式 (1) から選ばれる重合性の炭素-炭素二重結合を有する基を、少なく
 とも 1 分子あたり 1 個、分子末端に有する、ラジカル重合によって製造されたも
 のである。

20 特に、塩化ビニル系モノマーとの反応性が良好なことから、重合性の炭素-炭
 素二重結合を有する基が、下記一般式



で表される基であることが好ましい。

式中、R の具体例としては特に限定されないが、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は 2 ~ 19 の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ の中から選ばれる基が好ましく、更に好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ を用いることができる。

また、本発明で使用されるマクロモノマーの主鎖である、二重結合を含有する

エチレン性不飽和モノマーからなる重合体は、ラジカル重合によって製造される。ラジカル重合は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを使用して、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合」と、末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合」に分類できる。

「一般的なラジカル重合」は、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないため、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使用する必要がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く、粘度の低い重合体は得にくい。

10 「制御ラジカル重合」は、さらに、特定の官能基を有する連鎖移動剤を使用して重合を行うことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合」とに分類することができる。

15 「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対して特定の官能基を有する連鎖移動剤を必要とする。また上記の「一般的なラジカル重合」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の低い重合体は得にくい。

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合」は、本件出願人自身の発明に係る国際公開WO 99/65963号公報に記載されるように、重合速度が大きく、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い、例えば、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n の比(M_w/M_n)が1.1～1.5程度の重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤
25 の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

従って「リビングラジカル重合」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、本発明において、上記の如き特定の官能基を

有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましい重合法である。

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー(J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁等が挙げられる。

本発明におけるマクロモノマーの製法として、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、通常、制御ラジカル重合法が利用され、さらに制御の容易さなどからリビングラジカル重合法が好ましく用いられ、特に原子移動ラジカル重合法が最も好ましい。

本発明におけるマクロモノマーの製法として、特に制約はないが、通常、制御ラジカル重合法が利用され、更に制御の容易さなどからリビングラジカル重合法が好ましく用いられ、特に原子移動ラジカル重合法が最も好ましい。制御ラジカル重合法、詳しくはリビングラジカル重合で製造された二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーは、末端を完全に塩化ビニル系樹脂と共重合させることができるため、塩化ビニル系モノマー液滴中または界面付近のモノマー組成を改良することで、粒子表面粗さを小さくさせることができるため好ましい。また、得られる共重合体の十分な柔軟性が得られ、透明性、耐熱性等にも優れるため、好ましい。

また本発明で使用するマクロモノマーの主鎖が有する、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体としては特に制約はなく、該重合体を構成する二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーとしては、各種のものをを用いることができる。

詳しくは、(メタ) アクリル酸系モノマー；スチレン系モノマー；フッ素含有ビニルモノマー；ケイ素含有ビニルモノマー；マレイミド系モノマー；ニトリル基含有ビニル系モノマー；アミド基含有ビニル系モノマー；ビニルエステル類；アルケン類；共役ジエン類；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル；塩化アリル、アリルアルコール等を意味する。

例えば (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸-*n*-プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、
10 (メタ) アクリル酸-*n*-ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸-*tert*-ブチル、(メタ) アクリル酸-*n*-ペンチル、(メタ) アクリル酸-*n*-ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸-*n*-ヘプチル、(メタ) アクリル酸-*n*-オクチル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、
15 (メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸トリル、(メタ) アクリル酸ベンジル、(メタ) アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ) アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ステアрил、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシラン、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸2-パーフ

ルオロヘキサデシルエチル等の（メタ）アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、
5 ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマ
10 レイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエ
15 ン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を共重合させても構わない。中でも生成物の物性等から、酢酸ビニル系モノマー及び（メタ）アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくはアクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エ
20 ステルモノマーであり、さらに好ましくはアクリル酸エステルモノマーであり、最も好ましくはアクリル酸-n-ブチルである。ここで、例えば、「（メタ）アクリル酸」とは、メタクリル酸或いはアクリル酸を意味するものである。2種以上のモノマーを共重合させる場合は、マクロモノマー全体に占めるこれらの好ましいモノマーが、重量比で40重量%以上含まれることが好ましい。

また、本発明の塩化ビニル系モノマーと共重合可能なマクロモノマーは1種の
25 みを用いてもよく、構成するエチレン性不飽和モノマーが異なるマクロモノマーを2種以上併用してもよい。

本発明における二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーのガラス転移温度は、単独、或いは2種以上のマ

クロモノマーを併用する場合、少なくとも1種は、0℃以下であることが好ましい。より好ましくはガラス転移温度が-20℃以下であり、最も好ましくは-50℃以下である。マクロモノマーを2種以上併用する場合は、-50℃以下のマクロモノマーの重量比が全マクロモノマーの50重量%以上含まれることが好ましい。

本発明の二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの数平均分子量は特に限定されないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCと略す）で測定した重量平均分子量が500～100,000の範囲が好ましく、更に好ましくは、3,000～40,000であり、最も好ましくは3,000～20,000である。この範囲のマクロモノマーを用いると、塩化ビニル系モノマーと均一混合が可能で、重合終了後も安定な水性重合体を得られることができる。分子量が500以上であると、重合終了後も未反応のマクロモノマーが残存することが少ないという観点から好ましく、また、100,000以下であると、マクロモノマーの粘度が高くなるものの、塩化ビニル系モノマーにも十分溶解し共重合の進行を妨げることが少ないという観点から好ましい。

また、GPCで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が好ましくは1.8未満であり、さらに好ましくは1.6以下であり、特に好ましくは1.4以下である。分子量分布が1.8未満のマクロモノマーを使用すると、重合が安定に進行し、粒子表面粗さが小さくなり、1.4以下のマクロモノマーを使用すると、塩化ビニル系モノマー滴界面張力のバラツキが低く、表面状態の整った安定な粒子が均一にできるため好ましい。

本発明におけるGPC測定の際には、Waters社製GPCシステム（製品名510）を用い、クロロホルムを移動相として、昭和電工（株）製Shodex K-802.5及びK-804（ポリスチレンゲルカラム）を使用し、室温環境下で測定した。

本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂は、塩化ビニル系モノマー(A)と二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロ

モノマー（Ｂ）の重量比率〔（Ａ）／（Ｂ）〕が８０重量％／２０重量％～５０重量％／５０重量％、からなる共重合体であることが望ましい。この範囲の塩化ビニル系共重合樹脂においては、重合中および重合終了後において安定な重合体として存在することができ、このように生産された共重合樹脂は十分な柔軟性等を有することができる。

また、本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂は、（Ａ）／（Ｂ）＝８０重量％／２０重量％～６０重量％／４０重量％の範囲であれば、粒子表面粗さ（Ｒ_a）を小さくさせ、嵩比重が高く、粉体流動性が優れるため、好ましい。

本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂の平均重合度又は平均分子量は特に限定されず、通常製造又は使用される塩化ビニル系樹脂と同様に、ＪＩＳ Ｋ ７３６ ７－２（ＩＳＯ １６２８－２）に従って測定した可溶分樹脂のＫ値が５０～９５の範囲である。

本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法については、特に制約はないが、重合制御の簡便性、乾燥樹脂が粒子状粉体で得られ、良好なハンドリング性が得られやすいことから水性重合が好ましく、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、微細懸濁重合法等の製造方法が挙げられる。特に好ましくは、粒子制御の簡便性、乾燥処理の簡便性より懸濁重合法、微細懸濁重合法で製造される。

本発明の塩化ビニル系重合樹脂は、水性分散体で使用しても、乾燥した樹脂粉体として使用してもよく、ハンドリング性が良好なことから乾燥樹脂粉体として用いられることが望ましい。

本発明の塩化ビニル系重合樹脂の水性分散体の重量平均粒径としては特に制限はないが、０．０１～５００ μm、好ましくは０．１～２５０ μm、さらに好ましくは１～２００ μmの範囲であることが望ましい。塩化ビニル系重合樹脂がこの範囲であると、塩化ビニル系重合樹脂の水性分散体が、重合安定性に優れるため望ましい。

塩化ビニル系重合樹脂の水性分散体の乾燥方法も特に制限はないが、例えば重合終了後の水性分散体を、遠心脱水の後、流動床等で乾燥する方法、蒸気中に脱水樹脂を吹込みサイクロン等の集塵機で集める方法、二流体ノズルやアトマイザ

一を用いて粉体乾燥する方法等により、塩化ビニル系重合樹脂粉体を得ることができる。

塩化ビニル系樹脂粉体とは、塩化ビニル系重合体の水性分散体に熱を加え、水分を可能な限り取り除いた単独或いは複数の粒子の凝集状態からなる乾燥体であり、塩化ビニル系重合樹脂粉体の粒子径としては特に制約はないが、 $10\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ 、好ましくは $20\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $30\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ である。塩化ビニル系重合樹脂粉体がこの範囲であると、粉体流動性に優れるため望ましい。

懸濁重合法の場合、使用する懸濁分散剤としては特に制約はないが、例えば部分鹼化ポリ酢酸ビニル、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、酢酸ビニル－マレイン酸共重合体、スチレン－マレイン酸共重合体、ゼラチン、デンプン等の有機高分子化合物；硫酸カルシウム、リン酸三カルシウム等の水難溶性無機微粒子が使用可能で、これらは単独または2種以上を組み合わせ用いることができる。

微細懸濁重合法または乳化重合法の場合、使用する界面活性剤としては特に制約されないが、例えば、アルキル硫酸エステル塩類、アルキルアリールスルホン酸塩類、スルホコハク酸エステル塩類、脂肪酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルアリール硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩類などのアニオン性界面活性剤（ここで、「塩類」とは、カリウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。）、ゾルビタンエステル類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類などの親水性のノニオン性界面活性剤類が挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。また、分散補助剤として高級アルコール、高級脂肪酸またはそのエステル類、芳香族炭化水素、高級脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、水溶性高分子などが挙げられ、これらを1種以上で用いることができる。

さらに本発明の塩化ビニル系共重合樹脂を製造する際に用いられる懸濁重合法

または微細懸濁重合法においては、油溶性重合開始剤を添加すれば良いが、これらの開始剤のうち10時間半減期温度が30～65℃のものを1種または2種以上使用するのが好ましい。

重合開始剤は重合させるモノマーに可溶であることが好ましく、このような重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス- (2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、その他のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキシカーボネート、その他の有機過酸化物系重合開始剤が挙げられ、これらは単独で用いても良いし2種以上を組み合わせ用いても良い。これら油溶性重合開始剤は特に制約のない状態で添加することができるが、例えば有機溶剤に溶解して使用する場合には、その有機溶剤の例としては、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素；ヘキサン、イソパラフィン等の脂肪族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、ジオクチルフタレート等のエステル類が挙げられ、これらは単独または2種以上を組み合わせ用いることができる。

その他、抗酸化剤、重合度調節剤、連鎖移動剤、粒子径調節剤、pH調節剤、ゲル化性改良剤、帯電防止剤、安定剤、スケール防止剤等も、一般に塩化ビニル系樹脂の製造に使用されるものを、必要に応じて特に制約されず、任意の量で用いることができる。

本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂組成物は特に制約はないが、必要に応じて他の塩化ビニル系樹脂を併用することもでき、更に必要に応じて、可塑剤、充填剤、熱安定剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、強化剤、改質剤、顔料等を必要に応じて配合することができる。

本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂は、可塑剤を使用しなくても十分に内部可塑化された樹脂であり単独使用しても室温下で柔軟な成形体を得ることができるが、他の塩化ビニル系樹脂等を添加して使用しても柔軟性を有する樹脂組成物を得ることができる。他の塩化ビニル系樹脂を併用して使用する場合は、軟質塩

化ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂からなる塩化ビニル樹脂のうち、塩化ビニル系樹脂の割合が0～50重量%の範囲であることが好ましく、0～30重量%の範囲がより好ましい。

軟質塩化ビニル系共重合樹脂と塩化ビニル系樹脂を併用する場合、その混合方法は特に制約されないが、例えば、乾燥した状態で混合する方法、樹脂の水性分散液の状態で混合した後、乾燥して樹脂を得る方法等が挙げられる。

軟質塩化ビニル系共重合樹脂組成物の柔軟性を調整するために、適宜可塑剤を添加することもできる。例えば、ジ-2-エチルヘキシルフタレート(DOP), ジ-n-オクチルフタレート, ジイソノニルフタレート(DINP), ジブチルフタレート(DBP)等のフタル酸エステル系可塑剤; トリクレジルフosphate(TCP), トリキシリルホスフェート(TXP), トリフェニルフosphate(TPP)等のリン酸エステル系可塑剤; ジ-2-エチルヘキシルアジペート(DEHA), ジ-2-エチルヘキシルセバケート等の脂肪酸エステル系可塑剤、ポリアクリル酸ブチル、アクリル酸-n-ブチル/メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸-2-エチルヘキシル/メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸-2-エチルヘキシル/メタクリル酸メチル/メタクリル酸-n-ブチル共重合体等のポリアクリル系可塑剤等から選ばれる一種または二種以上の可塑剤が使用できる。可塑剤量としては、成形体の透明性を低下させにくくするため、本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂単独で使用する場合は可塑剤を添加しなくともよいが、一般的に塩化ビニル系共重合樹脂組成物の望ましい柔軟性を調整する量を添加するため、軟質塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂からなる塩化ビニル樹脂100重量部に対し、0～100重量部の範囲で使用することが好ましい。より好ましくは0～70重量部の範囲で使用され、最も好ましくは0～50重量部の範囲である。

軟質塩化ビニル系共重合樹脂組成物の熱安定性を調整するために適宜熱安定剤を用いることができる。そのような熱安定剤としては、例えばジメチル錫メルカプト、ジブチル錫メルカプト、ジオクチル錫メルカプト、ジブチル錫マレート、ジブチル錫マレートポリマー、ジオクチル錫マレート、ジオクチル錫マレートポ

リマー、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫ラウレートポリマー等の有機錫安定剤；ステアリン酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、三塩基性硫酸鉛等の鉛系安定剤；カルシウム－亜鉛系安定剤；バリウム－亜鉛系安定剤；カドミウム－バリウム系安定剤等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその

5 使用量も特に制約はないが、軟質塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂からなる塩化ビニル樹脂100重量部に対し0～5重量部の範囲で使用されることが好ましい。

さらに安定化助剤としては、特に限定されないが、例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシ化テトラヒドロフタレート、エポキシ化ポリブタ

10 ジエン、リン酸エステル等が挙げられ、これらは単独で用いても2種以上を併用しても良い。またその使用量も特に制約はない。

充填剤としては、特に限定されないが、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、カオリン、グレー、石膏、マイカ、タルク、水酸化マグネシウム、珪酸カルシウム、硼砂等を挙げることができる。充填剤の使用量について、特に制約はないが、透明用途から強化剤として使用する適量の範囲で用い

15 ることができ、一般的に軟質塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂からなる塩化ビニル樹脂100重量部に対して、0～500重量部使用することが好ましい。より好ましくは、0～200重量部の範囲で使用され、最も好ましくは0～100重量部の使用範囲である。

本発明の塩化ビニル系共重合樹脂組成物の製造方法には特に限定はなく、本発明の塩化ビニル系共重合樹脂と、必要に応じて用いられる他の塩化ビニル系樹脂等をそれぞれ所定量配合し、さらに必要に応じて使用される各種添加剤（熱安定剤、滑剤、安定化助剤、加工助剤、充填剤、酸化防止剤、光安定剤、顔料、可塑剤等）を配合したものを、例えばヘンシェルミキサー等の混合機等を用いて、ホ

20 ットブレンドまたはコールドブレンド等の常法によって均一に混合するなどの方法で製造すれば良い。その際の配合順序等には特に限定はないが、例えば塩化ビニル系共重合樹脂及び各種添加剤を一括して配合する方法、液状の添加剤を均一に配合する目的で先に塩化ビニル系共重合樹脂及び粉粒体の各種添加剤を配合し

25

たのち液状添加剤を配合する方法等を用いることができる。

このようにして製造された塩化ビニル系共重合樹脂組成物を各種成形体に成形加工する方法としては、特に限定はないが、例えば押出成形法、射出成形法、カレンダー成形法、プレス成形法等の、通常の塩化ビニル系樹脂の加工法が挙げられる。

(実施例)

次に本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。ここで、特に断りのない限り、実施例中の「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を意味する。

<引張時の降伏点の有無、加熱初期着色時間、表面タック性の測定・評価>

(A) 引張時の降伏点の有無

各樹脂を配合し、ロール／プレスしたシートをJIS K 7 1 1 3に準じ2号ダンベル試験片に抜き、引張速度50 mm/minで降伏点の有無を確認した。

降伏点は、引張試験で得られる応力－変位曲線の最大応力以降5%低下したとき、その最大応力で降伏したと判定した。

尚、軟質成形体の場合は、一般的に降伏値がないことが知られている。

(B) 加熱初期着色時間

各樹脂を配合し、ロール／プレスしたシートをJIS K 7 2 1 2に準じ、3 cm×4 cmの大きさに切断し、190℃に設定したギアオープン（No 102-SHF-77；安田精機製作所）に入れ、エージングHIGH、ダンパー全閉、ドラム回転ONの条件で加熱し、目視により不透明となり、全体が黒色に達した時間を測定した。

加熱時間が長いほど、熱安定性に優れていると判断できる。

(C) 表面タック性

各樹脂を配合し、ロール／プレスしたシートを常温下で表面を指で触ったときにベタツキ感の有無を判定した。

ベタツキ感があるとき、表面タック性が高いと判断できる。

<平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性の評価>

平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性は、以下の方法により評価した。

(D) 平均粒径

実施例 9 及び比較例 5～6 で得られた樹脂については、23℃/50%RHの
5 条件下で24時間放置した後、JIS K 6720-2 (ISO 1060-
2) に準拠し、目開き355μm、250μm、180μm、150μm、12
5μm、106μm、75μmの篩を使用して、株式会社セイシン企業製音波式
全自動篩い分け測定器（型番：ロボットシフターRPS-85）にて23℃/5
0%RHの条件下で篩分けを行い、50%通過径をもって重量平均径（μm）と
10 した。

実施例 10 及び比較例 7～8 で得られた樹脂については、重合後のスラリーま
たはラテックスを23℃/50%RHの条件下で24時間放置した後、コールタ
ー・エレクトロニクス・リミテッド社製MULTISIZER IIを用いて23℃
/50%RHの条件下で測定し、累積重量分布で50%となる粒子径をもって重
15 量平均径とした。

(E) 嵩比重

JIS K 6720-2 (ISO 1060-2) に準じて測定した。

(F) 粒子表面粗さ (Ra)

実施例 9 から 10 および比較例 5～8 で得られた樹脂については、23℃/5
20 0%RHの条件下で24時間放置した後、JIS B 0601 (ISO 42
87) に記載の表面粗さの規定に準じ、株式会社キーエンス製超深度カラー三次
元形状測定顕微鏡（型番VK-9510）を用い、23℃/50%RHの条件下
で数十個の樹脂粒子表面の算術平均粗さRa（μm）の平均値を求めて評価した。

(G) 粉体流動性

25 実施例 9 及び比較例 5～6 で得られた樹脂については、23℃/50%RHの
条件下で24時間放置した後、23℃/50%RHの条件下で図1の漏斗の口に
栓をしたものに、JIS K 6720-2 (ISO 1060-2) 1に記載の
嵩比重測定方法で得られた100mlの樹脂を投入し、投入完了後漏斗の口の栓

を抜き、樹脂が全量落下するまでの時間 t (sec) を測定して、この t と、その樹脂 100 ml の重さ W (g) から、単位時間当たりに落下する樹脂の重量；
 W/t (g/sec)

を算出し、これを粉体流動性の指標として用いた。

- 5 実施例 10 及び比較例 7～8 で得られた樹脂については、23℃/50%RH の条件下で樹脂を 24 時間放置した後、岩城産業製 KM-Shaker (Model: V-SX) 上に固定した目開き 250 μ m の JIS 標準篩上に樹脂 100 g を載せ、篩側面に当たるよう、50 g 分銅を 30 cm 長さの紐の先に固定し、垂直面に対し 60° の角度から分銅を自由落下させることを 30 回行い、篩を通
10 過した樹脂の重量 (g) で求めた。

＜二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの製造＞

- 少なくとも一種のビニル系重合体を構成成分とするマクロモノマーの製造は、
下記の手順に従って行った。なお、得られたマクロモノマーの数平均分子量は、
15 GPC で測定したポリスチレン換算値として算出し、分子量分布は、同じくポリ
スチレン換算の重量平均分子量と数平均分子量の比として算出した。この GPC
測定の際には、Waters 社製 GPC システム (製品名 510) を用い、テト
ラヒドロフランを移動相として、昭和電工 (株) 製 Shodex K-802、
5 及び K-804 (ポリスチレンゲルカラム) を使用し、23℃、50%湿度の
20 環境下で測定した。

(製造例 1)

- 還流管および攪拌機付きの 2 L のセパラブルフラスコに、CuBr (5.54 g) を仕込み、反応容器内を窒素置換した。アセトニトリル (73.8 ml) を
加え、オイルバス中 70℃ で 30 分間攪拌した。これにアクリル酸-*n*-ブチル
25 (132 g)、2-ブロモプロピオン酸メチル (7.2 ml)、ペンタメチルジ
エチレントリアミン (4.69 ml) を加え、反応を開始した。70℃ で加熱攪
拌しながら、アクリル酸-*n*-ブチル (528 g) を 90 分かけて連続的に滴下
し、更に 80 分間加熱攪拌した。

反応混合物をトルエンで希釈し、活性アルミナカラムを通した後、揮発分を減圧留去することにより、片末端Br基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）を得た。

5 フラスコに、メタノール（800ml）を仕込み、0℃に冷却した。そこへ、t-ブトキシカリウム（130g）を数回に分けて加えた。この反応溶液を0℃に保持して、アクリル酸（100g）のメタノール溶液を滴下した。滴下終了後、反応液の温度を0℃から室温に戻したのち、反応液の揮発分を減圧留去することにより、アクリル酸カリウム（ $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{K}$ ）を得た。

10 還流管付き500mLフラスコに、得られた片末端Br基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）（150g）、アクリル酸カリウム（7.45g）、ジメチルアセトアミド（150ml）を仕込み、70℃で3時間加熱攪拌した。反応混合物よりジメチルアセトアミドを留去し、トルエンに溶解させ、活性アルミナカラムを通した後、トルエンを留去することにより片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーを得た。なお、数平均分子量は12000、分子量分布は1.11であった。

15 （製造例2）

製造例1で使用の2-ブロモプロピオン酸メチルの量を14.4mlにした以外は、製造例1と同様の製造方法にて、数平均分子量6000、分子量分布1.14の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマーを得た。

20 <塩化ビニル系共重合樹脂の製造>

塩化ビニル系重合樹脂の製造は、下記の手順に従って行った。

（実施例1）

25 35L耐圧容器内をN₂置換後、十分に脱気した後、製造例1の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチル（3.0kg）、塩化ビニルモノマー（7.0kg）を入れ60min間予備攪拌する。その後、 α,α' -アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル（12.0g）、t-ブチルペルオキシネオデカノエート（2.1g）を添加する。ステアリルアルコール（31.7g）、セチルアルコール（43.0g）、ラウリル硫酸ナトリウム（66.4g）を予め溶解した乳

化剤水溶液（20.0 kg）を該容器内へ添加し、30 min間ホモジナイズして、モノマー分散液を得た。容器内を50℃に保温して重合を開始し、8時間後に容器内の圧力が低下し始めたことから、重合機内の未反応の塩化ビニルモノマーを回収し、容器内を冷却した後、ラテックスを払い出した。（塩化ビニルモノマーの転化率は約90%であった）。

二流体ノズル式スプレー式乾燥機（入口110℃／出口50℃）でラテックスを乾燥し、パウダー状の塩化ビニル／ポリアクリル酸ブチルグラフト共重合樹脂（TP30）を得た。JIS K7367-2（ISO 1628-2）に従って測定した可溶分樹脂のK値は70であった。

- 10 この樹脂500 gに対し、滑剤として高級アルコール（カルコール86（花王社 製））2.5 gとエステル系滑剤（PH18（理研ビタミン社 製））2.5 g、TVS#8813, TVS#8831（共にオクチルSn系安定剤（日東化成社 製））をそれぞれ2.0 g, 5.0 gパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工し（ロール温度：180℃、5 min、プレス温度：185℃、10 min）、1 mm厚みのテストシートを作製した。この樹脂（TP30）では降伏点を得られず、軟質樹脂であると判断できた。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性（ベトツキ感）もなかった。結果を表1に示す。

（実施例2）

- 20 実施例1の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチル、塩化ビニルモノマーをそれぞれ、4.0 kg、6.0 kgにした以外は、実施例1と同じ方法で、塩化ビニル／ポリアクリル酸ブチルグラフト共重合樹脂（TP40）を得た。

JIS K7367-2（ISO 1628-2）に従って測定した可溶分樹脂のK値は70であった。

- 25 この樹脂500 gに対し、滑剤として高級アルコール（カルコール86（花王社 製））2.5 gとエステル系滑剤（PH18（理研ビタミン社 製））2.5 g、TVS#8813, TVS#8831（共にオクチルSn系安定剤（日東化成社 製））をそれぞれ2.0 g, 5.0 gパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工し（ロール温度：180℃、5 min、プレス温度：185℃、10

min)、1mm厚みのテストシートを作製した。この樹脂(TP40)では降伏点が得られず、軟質樹脂であると判断できた。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性(ベトツキ感)もなかった。結果を表1に示す。

(実施例3)

- 5 実施例1の重合温度35℃、重合時間を12時間に変更した以外は、実施例2と同じ方法で塩化ビニル/ポリアクリル酸ブチルグラフト共重合樹脂(TP40-82)を得た。

JIS K7367-2 (ISO 1628-2)に従って測定した可溶分樹脂のK値は82であった。

- 10 この樹脂500gに対し、滑剤として高級アルコール(カルコール86(花王社製))2.5gとエステル系滑剤(PH18(理研ビタミン社製))2.5g、TVS#8813, TVS#8831(共にオクチルSn系安定剤(日東化成社製))をそれぞれ2.0g, 5.0gパウダーブレンドした後、ロール/プレス加工し(ロール温度:180℃、5min、プレス温度:185℃、10min)、1mm厚みのテストシートを作製した。

この樹脂(TP40-82)では降伏点が得られず、軟質樹脂であると判断できた。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性(ベトツキ感)もなかった。結果を表1に示す。

(実施例4)

- 20 実施例1の片末端アクリロイル基ポリアクリル酸ブチル、塩化ビニルモノマーをそれぞれ、5.0kg、5.0kgにした以外は、実施例1と同じ方法で、塩化ビニル/ポリアクリル酸ブチルグラフト共重合樹脂(TP50)を得た。

JIS K7367-2 (ISO 1628-2)に従って測定した可溶分樹脂のK値は70であった。

- 25 この樹脂500gに対し、滑剤として高級アルコール(カルコール86(花王社製))2.5gとエステル系滑剤(PH18(理研ビタミン社製))2.5g、TVS#8813, TVS#8831(共にオクチルSn系安定剤(日東化成社製))をそれぞれ2.0g, 5.0gパウダーブレンドした後、ロール/

プレス加工し（ロール温度：180℃、5min、プレス温度：185℃、10min）、1mm厚みのテストシートを作製した。

この樹脂（TP50）では降伏点が得られず、軟質樹脂であると判断できた。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性（ベトツキ感）も
5 なかった。結果を表1に示す。

（実施例5）

実施例2の製造方法で得られた樹脂（TP40）500gに対し、滑剤として高級アルコール（カルコール86（花王社 製））2.5gとエステル系滑剤（PH18（理研ビタミン社 製））2.5g、TVS#8813，TVS#883
10 1（共にオクチルSn系安定剤（日東化成社 製））をそれぞれ0g，2.5gパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工し（ロール温度：180℃、5min、プレス温度：185℃、10min）、1mm厚みのテストシートを作製した。

オクチルSn系安定剤を減量しても、ほぼ同じ加熱初期着色時間であった。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性（ベトツキ感）もな
15 かった。結果を表1に示す。

（実施例6）

実施例4の製造方法で得られた樹脂（TP50）500gに対し、滑剤として高級アルコール（カルコール86（花王社 製））2.5gとエステル系滑剤（PH18（理研ビタミン社 製））2.5g、TVS#8813，TVS#883
20 1（共にオクチルSn系安定剤（日東化成社 製））をそれぞれ0g，1.0gパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工し（ロール温度：180℃、5min、プレス温度：185℃、10min）、1mm厚みのテストシートを作製した。

オクチルSn系安定剤を減量しても、ほぼ同じ加熱初期着色時間であった。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性（ベトツキ感）もな
25 かった。結果を表1に示す。

（実施例7）

実施例2の製造方法で得られた樹脂（TP40）250gと塩化ビニルホモポリマー樹脂（S1003（鐘淵化学工業 製）250gの混合樹脂500gに可塑剤としてDOPを50g添加し、滑剤として高級アルコール（カルコール86（花王 製））2.5gとエステル系滑剤（PH18（理研ビタミン 製））2.5g、TVS#8813, TVS#8831（共にオクチルSn系安定剤（日東化成 製）をそれぞれ2.0g, 5.0gパウダーブレンドした後、ロール/プレス加工し（ロール温度：180℃、5min、プレス温度：185℃、10min）、1mm厚みのテストシートを作製した。

塩化ビニルホモポリマー樹脂との併用であっても降伏点を得られず、軟質成形体が得られたと判断できた。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性（ベトツキ感）もなかった。結果を表1に示す。

（実施例8）

ジャケット及び攪拌機を備えた内容量25リットルのステンレス鋼製重合機に、鹼化度約80モル%、平均重合度約2000の部分鹼化ポリビニルアルコール0.05部、平均分子量が約450万のポリエチレンオキサイド0.005部、t-ブチルパーオキシネオデカノエート0.03部、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート0.01部を仕込み、脱気後に塩化ビニルモノマー60部及び製造例1の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸-n-ブチル）マクロモノマー40部を仕込んだのち60℃の温水120部を仕込み、重合温度57℃で約6時間重合した。重合機内の未反応モノマーを回収したのち重合機を冷却し、スラリーを払い出した（塩化ビニルモノマーの転化率は約90%であった）。

得られたスラリーを脱水して熱風乾燥機にて55℃で24時間乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体（TS40）を得、JIS K7367-2（ISO 1628-2）に従って測定した可溶分樹脂のK値は67であった。

この樹脂500gに対し、滑剤として高級アルコール（カルコール86（花王社 製））2.5gとエステル系滑剤（PH18（理研ビタミン社 製））2.5g、TVS#8813, TVS#8831（共にオクチルSn系安定剤（日東

化成社 製)をそれぞれ2.0g, 5.0gパウダーブレンドした後、ロール／プレス加工し(ロール温度:180℃、5min、プレス温度:185℃、10min)、1mm厚みのテストシートを作製した。この樹脂(TS40)では降伏点を得られず、軟質樹脂であると判断できた。また、加熱初期着色時間も長く、透明感を有し表面のタック性(ベトツキ感)もなかった。結果を表1に示す。

(実施例9)

実施例8で得られた樹脂粉体Lの平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表2に示した。

(実施例10)

- 10 十分に脱気、窒素置換した20L耐圧容器に、塩化ビニルモノマー80部、製造例2の片末端アクロイル基ポリ(アクリル酸-n-ブチル)マクロモノマー20部、t-ブチルパーオキシネオデカノエート0.03部、メトキシシル基含量21%、ヒドロキシプロポキシシル基含量8%、2%水溶液の20℃における粘度が30000mPa・sであるヒドロキシプロピルメチルセルロース0.12部、
- 15 ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.13部、脱気純水160部を添加し、攪拌しながら容器内を54.5℃に保温して重合を開始した。約5時間後に容器内の圧力が低下しはじめたことから、重合機内のモノマーを回収し、容器内を冷却した後、スラリーを払い出した(塩化ビニルモノマーの転化率は約90%であった)。遠心脱水後、スラリーを60℃で流動乾燥し、塩化ビニル系重合樹脂粉体
- 20 体Oを得た。

得られた樹脂粉体Cの平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表3に示した。

(比較例1)

- 実施例1のTP30を塩化ビニルホモポリマー樹脂(S1003)に変更した
- 25 以外は実施例1と同量同配合にて、ロール／プレス加工(ロール温度:200℃、5min、プレス温度:210℃、10min)して、1mm厚みのテストシートを作製した。

引張時の破断前に降伏点が確認された。また、加熱初期着色時間も40min

と実施例に比べて短時間で着色した。結果を表1に示す。

(比較例2)

比較例1に可塑剤としてDOPを200g添加し、滑剤として高級アルコール
(カルコール86(花王製))2.5gとエステル系滑剤(PH18(理研ビ
5 タミン製))2.5g、TVS#8813, TVS#8831(共にオクチル
Sn系安定剤(日東化成製)をそれぞれ2.0g, 5.0gパウダーブレンド
した後、ロール/プレス加工し(ロール温度:180℃、5min、プレス温度:
185℃、10min)、1mm厚みのテストシートを作製した。

加熱初期着色時間が90minと実施例に比べて短時間で着色し、透明感是有
10 するもののシートのタック性が現れた(ベトツキ感があつた)。結果を表1に示
す。

(比較例3)

比較例1に可塑剤としてDOPを400g添加し、滑剤として高級アルコール
(カルコール86(花王製))2.5gとエステル系滑剤(PH18(理研ビ
15 タミン製))2.5g、TVS#8813, TVS#8831(共にオクチル
Sn系安定剤(日東化成製)をそれぞれ2.0g, 5.0gパウダーブレンド
した後、ロール/プレス加工し(ロール温度:180℃、5min、プレス温度:
185℃、10min)、1mm厚みのテストシートを作製した。

加熱初期着色時間が90minと実施例に比べて短時間で着色し、透明感是有
20 するもののシートのタック性が現れた(ベトツキ感があつた)。結果を表1に示
す。

(比較例4)

実施例1のTP30を塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂(M1008(カネ
カ製、酢酸ビニル含量7%))に変更した以外は実施例1と同量同配合にて、ロ
25ール/プレス加工(ロール温度:180℃、5min、プレス温度:185℃、1
0min)して、1mm厚みのテストシートを作製した。結果を表1に示す。

加熱初期着色時間が20minと実施例に比べても短時間で着色した。結果を
表1に示す。

(比較例 5)

実施例 9 において、塩化ビニルモノマーを 45 部使用し、製造例 2 の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸－*n*－ブチル）マクロモノマーを 55 部としたこと以外は、実施例 9 と同様に重合を実施した。

- 5 重合の進行が遅く、塩化ビニルモノマーを回収した後、重合機の中を確認したところ、全体が凝集した状態となり、樹脂が得られなかった。

(比較例 6)

- 10 実施例 9 において、塩化ビニルモノマーを 99.98 部使用し、製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸－*n*－ブチル）マクロモノマーを 0.02 部とした以外は、実施例 9 と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系樹脂粉体 P を得た。

得られた樹脂粉体 P の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表 2 に示した。実施例 9 に比べ、表面粗さが大きく、嵩比重及び粉体流動性が低い。

(比較例 7)

- 15 実施例 10 において、塩化ビニルモノマーを 45 部使用し、製造例 2 の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸－*n*－ブチル）マクロモノマーを 55 部としたこと以外は、実施例 10 と同様に重合を実施した。

重合の進行が遅く、塩化ビニルモノマーを回収した後、重合機の中を確認したところ、全体が凝集した状態となり、樹脂が得られなかった。

- 20 (比較例 8)

実施例 10 において、塩化ビニルモノマーを 99.98 部使用し、製造例 1 の片末端アクリロイル基ポリ（アクリル酸－*n*－ブチル）マクロモノマーを 0.02 部とした以外は、実施例 10 と同様に重合、脱水、乾燥し、塩化ビニル系樹脂粉体 Q を得た。

- 25 得られた樹脂粉体 Q の平均粒径、嵩比重、表面粗さ、粉体流動性を評価し、表 3 に示した。実施例 10 に比べ、表面粗さが大きく、嵩比重及び粉体流動性が低い。

(表 1 -- 1)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
TP30	100							
TP40		100					50	
TP40-82			100		100			
TP50				100		100		
TS40								100
PVC (S1003)							50	
M1008								
可塑剤							10	
カチル Sn 安定剤 1	0.4	0.4	0.4	0.4	0	0	0.4	0.4
カチル Sn 安定剤 2	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	1.0	1.0
引張時の降伏点の有無	無	無	無	無	無	無	無	無
加熱初期着色時間 (分)	100	110 以上	110 以上	110 以上	110 以上	110 以上	100	110 以上
表面タック性	無	無	無	無	無	無	無	無

* TP30 : BA マクロモノマー添加量 30 部、PVC K 値 7 0

* TP40 : BA マクロモノマー添加量 40 部、PVC K 値 7 0

* TP40-82 : BA マクロモノマー添加量 40 部、PVC K 値 8 2

* TP50 : BA マクロモノマー添加量 50 部、PVC K 値 7 0

* TS40 : BA マクロモノマー添加量 40 部、PVC K 値 6 7

* M1008 : 塩ビ-酢ビ共重合体 ; 鐘淵化学工業 (製) 酢ビ含量 7 %、K 値 6 2

* 可塑剤 : DOP

* カチル Sn 安定剤 1 : TVS#8813 ; 日東化成 (製)

* カチル Sn 安定剤 2 : TVS#8831 ; 日東化成 (製)

① 引張り試験 : JIS-K7113 に準じ 2 号ダンペル試験片を用いた。引張り速度は 50mm/min とした。
「引張り時の降伏点」 : の定義は引張り特性テストで得られる応力-変位曲線の最大応力以降 5 % 低下した時をその最大応力で降伏したと判定した。

② 加熱初期着色時間 : JIS-K7212 に準じ、目視により黒色達した時間。

③ 表面タック性 : サンプルシートを常温で触った時にベタツキ感の有無を判定した。

(表 1-2)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
TP30				
TP40				
TP40-82				
TP50				
TS40				
PVC (S1003)	100	100	100	
M1008				100
可塑剤		40	80	
カチル Sn 安定剤 1	0.4	0.4	0.4	0.4
カチル Sn 安定剤 2	1.0	1.0	1.0	1.0
引張時の降伏点の有無	有	無	無	無
加熱初期着色時間 (分)	40	90	90	20
表面タック性	無	有	有	無

* TP30 : BA マクロモノマー添加量 30 部、PVC K 値 7 0

* TP40 : BA マクロモノマー添加量 40 部、PVC K 値 7 0

* TP40-82 : BA マクロモノマー添加量 40 部、PVC K 値 8 2

* TP50 : BA マクロモノマー添加量 50 部、PVC K 値 7 0

* TS40 : BA マクロモノマー添加量 40 部、PVC K 値 6 7

* M1008 : 塩ビ・酢ビ共重合体；鐘淵化学工業（製）酢ビ含量 7 %、K 値 6 2

* 可塑剤 : DOP

* カチル Sn 安定剤 1 : TVS#8813 ; 日東化成（製）

* カチル Sn 安定剤 2 : TVS#8831 ; 日東化成（製）

① 引張り試験 : JIS-K7113 に準じ 2 号ダンベル試験片を用いた。引張り速度は 50mm/min とした。

「引張り時の降伏点」：の定義は引張り特性テストで得られる応力-変位曲線の最大応力以降 5 % 低下した時をその最大応力で降伏したと判定した。

② 加熱初期着色時間 : JIS-K7212 に準じ、目視により黒色達した時間。

③ 表面タック性 : サンプルシートを常温で触った時にベタツキ感の有無を判定した。

(表 2)

	実施例 9	比較例 5	比較例 6
塩化ビニルモノマー (重量%)	6 0	4 5	9 9 . 9 8
マクロモノマー (重量%)	4 0	5 5	0 . 0 2
重量平均径 (μm)	1 4 6	凝集	1 3 0
嵩比重 (g/ml)	0 . 6 7		0 . 5 2
粒子表面粗さ R_a (μm)	6 . 0		1 1 . 2
粉体流動性 W/t (g/sec)	3 . 1 1		1 . 9 3

(表 3)

	実施例 1 0	比較例 7	比較例 8
塩化ビニルモノマー (重量%)	8 0	4 5	9 9 . 9 8
マクロモノマー (重量%)	2 0	5 5	0 . 0 2
重量平均径 (μm)	4 2	凝集	4 0
嵩比重 (g/ml)	0 . 6 5		0 . 4 5
粒子表面粗さ R_a (μm)	0 . 2 2		0 . 4 0
粉体流動性 (g)	9 3		7 0

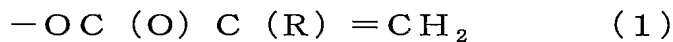
5 産業上の利用可能性

また、本発明の軟質塩化ビニル系共重合樹脂の使用用途としては、本発明の共重合樹脂を使用可能なものであれば特に限定はないが、例示すれば、農業用フィルム、一般・農業用途で使用されるシート、ガスケット・ホース・チューブ・止水板等に用いられる軟質押出品、合成レザー、壁紙、ストレッチフィルム、シュリンクフィルム、ガスケット、ホース・チューブ、靴底、電線被覆コート、サイディング材、帆布、テープ、マット等が挙げられる。ペースト用樹脂としての用途であれば、メカニカルエンボス法・ケミカルエンボス法・ロータリースクリーン印刷法等による壁紙、クッションフロア・タイルカーペット等の床材、アンダーコート、シーラント、レザー、帆布、塩ビ鋼板等が挙げられる。

請求の範囲

1. 塩化ビニル系モノマー（A）と、二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマー（B）、とを共重合体させて得られる軟質塩化ビニル系共重合樹脂であって、（A）／（B）が重量比率で、
5 50／50～80／20で有る事を特徴とする軟質塩化ビニル系共重合樹脂。

2. 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーが重合性官能基を有し、該重合性反応基が、1分子あたり少なくとも1個、下記一般式：



10 （式中、Rは水素、又は、炭素数1～20の有機基を表す。）

を含む構造であることを特徴とする請求項1記載の軟質塩化ビニル系共重合樹脂。

3. 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーがリビングラジカル重合により製造されることを特徴とする請求項1～2の何れかに記載の軟質塩化ビニル系共重合樹脂。

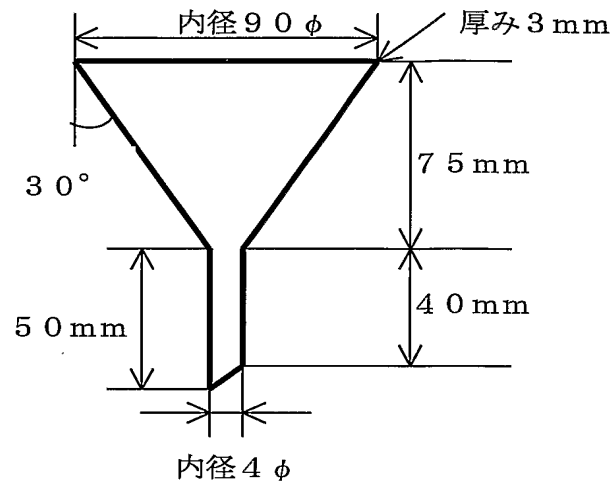
15 4. 二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーの少なくとも1種が、ガラス転移温度が0℃以下であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の軟質塩化ビニル系共重合樹脂。

5. 塩化ビニル系モノマーと二重結合を含有するエチレン性不飽和モノマーからなる重合体を主鎖に有するマクロモノマーを、乳化重合、懸濁重合、微細懸濁重合から選ばれる、少なくとも1つの方法で作製された請求項1～4の何れかに記載の軟質塩化ビニル系共重合樹脂の製造方法。
20

6. 請求項1～4のいずれかに記載の軟質塩化ビニル系共重合樹脂を含有する事を特徴とする軟質塩化ビニル系樹脂組成物。

1 / 1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F290/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F290/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 3-24105 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 01 February, 1991 (01.02.91), Claims; page 2, upper right column (Family: none)	1-3, 5-6
E, X	JP 2004-83854 A (Kaneka Corp.), 18 March, 2004 (18.03.04), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 2-263810 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 26 October, 1990 (26.10.90), Claims (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 March, 2005 (10.03.05)

Date of mailing of the international search report

29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018990

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-183704 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 30 June, 1992 (30.06.92), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 4-120109 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 21 April, 1992 (21.04.92), Claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ : C08F290/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ : C08F290/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 3-24105 A (積水化学工業株式会社) 1991.02.01, 特許請求の範囲及び第2頁右上欄 (ファミリーなし)	1-3, 5-6
E, X	J P 2004-83854 A (鐘淵化学工業株式会社) 2004.03.18, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 2-263810 A (電気化学工業株式会社) 1990.10.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.03.2005

国際調査報告の発送日

29.3.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野 寺 務

4 J

8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 4-183704 A (徳山曹達株式会社) 1992.06.30, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	J P 4-120109 A (徳山曹達株式会社) 1992.04.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6